

**INTERLAYERED FILM COMPOSITION FOR SAFETY LAMINATED GLASS**

Patent Number: JP63079741  
Publication date: 1988-04-09  
Inventor(s): MARUYAMA HITOSHI; others: 04  
Applicant(s): KURARAY CO LTD  
Requested Patent: JP63079741  
Application Number: JP19860224086 19860922  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C03C27/12; C08F8/28; C08F216/06; C08F216/38; C08L29/14  
EC Classification:  
Equivalents: JP1899919C, JP6025005B

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain the title compsn. having high penetration resistance at both low temp. and high temp. by comprising the composition of polyvinyl acetal resin modified with a specified alpha-olefin as a principal material.

**CONSTITUTION:**Water-soluble modified polyvinyl alcohol having 70-100mol% degree of acetalization and 100-3,000 degree of polymn. obt'd. by saponifying a copolymer consisting of 1-10mol% alpha-olefin ( .g. ethylene) with vinyl acetate is acetalized to prepare alpha-olefin modified polyvinyl acetal consisting of recurrent units expressed by the formulas I-IV having 0.50-0.80 degree of acetalization (R<1> is H, CH<sub>3</sub>; R<2-4> are H or 1-4C alkyl) wherein k, l, m, and n satisfy the compositional formula V. 20-80pts.wt. plasticizer (e.g. triethylene glycol di-2- ethyl butyrate) and a colorant are added to 100pts.wt. this resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-79741

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)4月9日
C 03 C 27/12		D-8017-4G	
C 08 F 8/28	MGZ	7167-4J	
216/06	MKV	8620-4J	
216/38	MLC	8620-4J	
C 08 L 29/14	LHA	8620-4J	
/(C 08 F 216/38		8620-4J	
216:06		8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
210:00)			

⑭ 発明の名称 安全合せガラス用中間膜組成物

⑮ 特 願 昭61-224086

⑯ 出 願 昭61(1986)9月22日

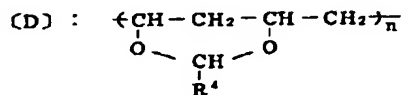
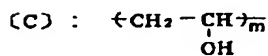
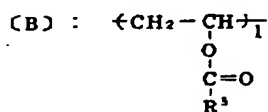
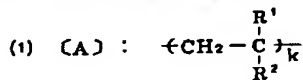
⑰ 発 明 者	丸 山 均	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	青 山 明 正	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	守 谷 健	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	米 津 潔	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	山 内 淳 之 介	岡山県倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	岡山県倉敷市酒津1621番地	
⑰ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

安全合せガラス用中間膜組成物

2. 特許請求の範囲



(但し、R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>を被わし、  
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>はそれぞれHまたは炭素数  
1~3のアルキル基を被わす。)

の繰り返しからなり、かつk, l, m, nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1$$

なる組成式を満足するα-オレフィン変性ポリ  
ビニルアセタール樹脂を主剤とすることを特徴  
とする安全合せガラス用中間膜組成物。

(2) 該α-オレフィン変性ポリビニルアセタール  
樹脂が、酢酸ビニルとα-オレフィンとの共重  
合体をけん化して得られる水溶性の変性ポリビ  
ニルアルコールを更にアセタール化して得られ  
る樹脂である特許請求の範囲第1項に記載の安  
全合せガラス用中間膜組成物。

(3) 変性ポリビニルアセタールが変性ポリビニル  
ブチラールである特許請求の範囲第1項及び第  
2項に記載の安全合せガラス用中間膜組成物。

(4) α-オレフィンがエチレンである特許請求の  
範囲第1項、第2項及び第3項に記載の安全合  
せガラス用中間膜組成物。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は安全合せガラス用中間膜組成物として

優れた性能を有する、 $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂に関する。

#### B. 従来技術

従来より、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記する）をアセタール化して得られるポリビニルアセタール、なかんずくポリビニルブチラールは、可塑剤の添加により可塑化され、更にシート状に成型され、自動車、航空機あるいは建築物の窓ガラス等に使用される安全合せガラスの中間膜として広く使用されている。しかしながら近年、安全合せガラスの強度性能に対する要求は益々高くなり、特に通常のポリビニルアルコールから得られるポリビニルアセタール樹脂を用いる従来の製品においては、低温あるいは高温時における耐貫通強度の低下が大きく、この点を改良するため、中間膜用樹脂あるいはそれに対する添加物について多くの検討がなされているが、現在なお満足するものは見い出されていない。

#### C. 発明が解決しようとする問題点

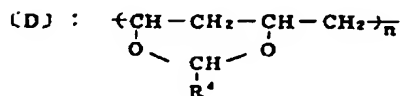
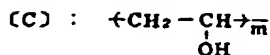
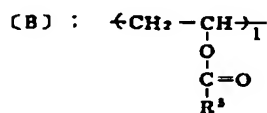
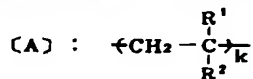
本発明者らはポリビニルアセタール樹脂の原料

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1$$

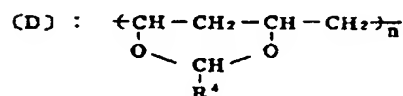
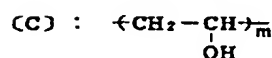
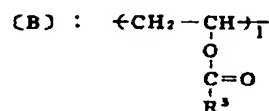
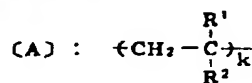
なる組成式を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂は、低温から高温まで広い温度領域において優れた耐貫通強度を有し、同時にガラスとの接着性にもすぐれていることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

#### D. 問題点を解決する為の手段

本発明において用いられる、



となるPVAの化学変性に関して広範囲に検討を行ない、得られた変性PVAを用いてポリビニルアセタール樹脂を製造し評価した結果、 $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル多含有する変性PVAより誘導した、



（但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。）

の繰り返しからなり、かつk, l, m, nが

（但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。）

の繰り返しからなり、かつk, l, m, nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1$$

なる組成式を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂の原料として用いられる $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル多含有する変性PVAは、ビニルエステルと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体をけん化することによつて得ることが出来る。

ビニルエステルとしては酢酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。

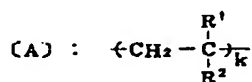
$\alpha$ -オレフィンとしてはエチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン等が挙げられるが、得られた変性PVAをアセタール化する際、該PVAが水溶性である方が得られるポリビニルアセタールの均一性が高いため好ましく、上述の $\alpha$ -オレ

フィンの中では水溶性になりやすいという点でエチレンが最も好ましい。

$\alpha$ -オレフィンの含有量としては1~10モル多であることが必要である。好ましい範囲は2~8モル多である。 $\alpha$ -オレフィンの含有量が1モル多未満の場合には得られるポリビニルアセタール樹脂組成物を用いる安全合せガラスの低温における耐貫通強度が低下し、また $\alpha$ -オレフィンの含有量が10モル多を超える場合には高温における耐貫通強度が低下するため好ましくない。

けん化度は通常70~100モル多の範囲が好ましい。より好ましくは80~98.5モル多である。また重合度は通常100~5000、より好ましくは500~2000の範囲から選ばれる。

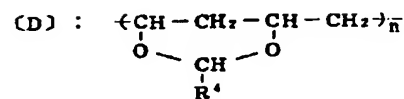
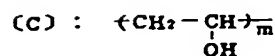
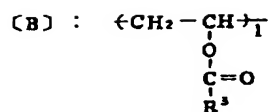
こうして得られた $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル多含有する変性PVAは次にアセタール化され、



の製造方法と同様にして実施される。以上は $\alpha$ -オレフィン単位を1~10モル多含有する変性PVAを製造した後これをアセタール化する方法を中心に述べたが、 $\alpha$ -オレフィン変性PVAの製造途中のけん化工程においてけん化反応とアセタール化を同時に実施しても本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂を得ることができる。

上記の本発明の $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂において、 $\left( \frac{2n}{1+m+2n} \right)$  で定義されるアセタール化度は、通常0.50~0.80、好ましくは0.55~0.70の範囲から選ばれる。

このようにして得られた変性ポリビニルアセタール樹脂を安全合せガラス中間膜として用いるためには、従来のポリビニルアセタール樹脂と同様に、可塑剤が樹脂100部に対し20~80部、好ましくは40~60部用いられる。可塑剤としては通常用いられているものがいずれも使用でき、例えばトリエチレングリコール-ジ-2-エチルブテレート、トリエチレングリコール-ジ-2-エチルヘキソエートなどが好適に用いられる。また



(但し、 $\text{R}^1$ はHまたは $\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれHまたは炭素数1~3のアルキル基を表わす。)

の繰り返しからなり、かつk, l, m, nが

$$0.01 \leq \frac{k}{k+l+m+2n} \leq 0.1$$

なる組成式を満足する $\alpha$ -オレフィン変性ポリビニルアセタール樹脂とされる。

該ポリビニルアセタールのうちではポリビニルブテラール樹脂が本発明の目的に好適である。アセタール化は、従来のポリビニルアセタール樹脂

その他の添加剤として着色剤、シリコン油などの添加剤を適宜加えることもできる。本発明における中間膜は樹脂を常法によりシート状に成型して作成され、これをガラス板の間にはさみ加熱加圧されて安全合せガラスとして使用される。

#### E. 作用及び発明の効果

本発明の樹脂はこれを中間膜として用いた時、安全合せガラスの耐貫通性が常温ばかりでなく、低温あるいは高温時においても優れていると同時に、中間膜とガラス面との接着性も向上させ、それによつて衝撃物により破壊されたガラス破片の飛散を減少させるという効果をも有していることが特徴である。かかる性能が発揮される理由は十分解明されているわけではないが、本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂中の $\alpha$ -オレフィンの作用によつて中間膜とガラスとの密着性が向上していることによるものと推定される。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、以下において部及び多とあるのは特にことわりのないかぎり重量基準を意味する。

## 実施例 1

エチレン単位 6 モル% と酢酸ビニル単位 94 モル% とからなる共重合体をけん化することにより、エチレン単位を 6 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度が 99.0 モル%、重合度 1000 の水溶性のエチレン変性 PVA を得た。

次にこの変性 PVA 10 部を水 90 部に入れ、攪拌下で加熱溶解した後、40℃まで冷却した。40℃で攪拌しながら 35% 濃度の炭酸酸 6.5 部を添加し、更にブチルアルデヒド 5.2 部を加えると変性ポリビニルブチラールの白色沈殿が発生した。40℃で更に 4 時間熟成を行なった後、反応を終了し、樹脂を中和、水洗し、前記の定義によるブチラール化度が 60 モル%、前記の定義によるエチレン単位含量が 6 モル% の変性ポリビニルブチラール樹脂を得た。この樹脂 100 部にトリエチレングリコール-ジ-2-エチルブチレート 50 部を加えて可塑化し、70℃にて 5 分間ロール練りを行ない、更に 140℃、50 kg/cm<sup>2</sup> の条件下で厚さ 0.75 mm の中間膜を作成した。このフイ

単位のけん化度が 99.5 モル%、重合度 300 の水溶性エチレン変性 PVA。

実施例 4 において使用した α-オレフィン変性 PVA :

イソブテン単位を 4 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度が 99.5 モル%、重合度 800 の水溶性イソブテン変性 PVA。

実施例 5 において使用した α-オレフィン変性 PVA :

プロピレン単位を 4 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度 98.5 モル%、重合度 500 の水溶性プロピレン変性 PVA。

## 比較例 1~3

実施例 1 のエチレン単位含有変性 PVA に代えて次の PVA を用いる以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラールを得、安全合せガラス中間膜としての評価を実施した。結果を第 1 表に合せて示す。

比較例 1 で使用した PVA :

けん化度 99.1 モル%、重合度 1000 の PVA。

フィルムをガラス板 (厚さ 3 mm、巾 300 mm、長さ 300 mm) 2 枚の間に挟んで 120℃、-10 kg/cm<sup>2</sup> の条件で貼り合せ、安全合せガラスを得た。得られた安全合せガラスについて耐貫通強度およびフィルムとガラスとの接着性を測定した。結果を第 1 表に示す。

## 実施例 2~5

実施例 1 のエチレン単位含有変性 PVA にかえて次の α-オレフィン変性 PVA を使用した以外は実施例 1 と同様にして変性ポリビニルブチラール樹脂を得て安全合せガラス中間膜としての評価を実施した。結果を第 1 表に合せて示す。

実施例 2 において使用した α-オレフィン変性 PVA :

エチレン単位を 2 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度が 95.0 モル%、重合度 1500 の水溶性エチレン変性 PVA。

実施例 3 において使用した α-オレフィン変性 PVA :

エチレン単位を 9 モル% 含有し、酢酸ビニル

比較例 2 で使用した α-オレフィン変性 PVA :

エチレン単位を 0.5 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度 99.0 モル%、重合度 800 の水溶性エチレン変性 PVA。

比較例 3 で使用した α-オレフィン変性 PVA :

イソブテン単位を 12 モル% 含有し、酢酸ビニル単位のけん化度 99.3 モル%、重合度 300 の水不溶性イソブテン変性 PVA。

第 1 表

	落球高さ (m) <sup>(1)</sup>			パンメル値 <sup>(2)</sup>
	-20℃	20℃	40℃	
実施例 1	5.0	7.7	5.0	7.0
“ 2	3.0	6.8	4.5	6.0
“ 3	5.0	7.0	4.0	7.0
“ 4	4.0	7.0	4.0	6.5
“ 5	4.0	7.0	4.0	6.5
比較例 1	1.5	4.5	2.0	4.0
“ 2	2.0	5.0	2.5	4.0
“ 3	5.0	4.0	1.0	6.0

- (1) 落球高さ：安全合せガラス試料(300×300 mm)の<sup>縁</sup>を支持枠に固定して水平に保持し、その上から2.26 kgの鋼球を試験片の中央に自由落下させる。鋼球の高さを0.5 m単位で変化させ、一定高さでの繰返し試験でその試験数の50%において鋼球の貫通が妨げられる最高の落球高さを測定した。この試験は安全合せガラスの温度を-20℃、20℃及び40℃の3種の温度に保つて行なつた。

落球高さの数値が大であるほど耐貫通強度が大であることを示す。

- (2) パンメル値：安全合せガラス試料を1時間以上-18℃に保つて恒温にした後、ハンマー(頭の部分がい磅である)破砕試験にかけ、被着ガラス粒子径が最大6 mm以下になるまで粉碎する。割れたガラス片を振り落し、中間膜の露出した部分を0～8のランクにわけて露出度が低いほど値が大きくなる様に判定した。

パンメル値が高いほどすなわち露出度が低いほど中間膜の接着性が良好であることを示す。